

В.Ф. Зінченко¹, Г.І. Кочерба², І.Р. Магунов¹, О.В. Мозкова³,
В.П. Соболев³, Н.М. Белявіна⁴

Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів ZnS-Ge методом CVD

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²СНВП "Нові матеріали і технології", 86 Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net

³Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”, 8, вул. Московська, Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

⁴Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, 64, вул. Володимирська, Київ, 01003, Україна, e-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua

Досліджено процес термічного випаровування у вакуумі композитів ZnS-Ge й встановлено його CVD механізм. Одержані з нього тонкоплівкові покриття є рентгеноаморфними й володіють високими оптичними (прозорість) й експлуатаційними (механічна міцність) властивостями, які можна варіювати за допомогою складу композиту у широких межах

Ключові слова: тонкоплівкові покриття, оптичні властивості, композит, термічне випаровування.

Стаття постуила до редакції 18.10.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Цинк сульфід є широко вживаним матеріалом як основа люмінофорів [1], а також для нанесення покриттів з високим показником заломлення (n) для інтерференційної оптики [2 - 5]. При створенні покриттів, що функціонують у ІЧ діапазоні спектру, часто виникає потреба у дещо вищих, ніж у ZnS, значеннях показника заломлення. Зазвичай при цьому доводиться йти на заміну ZnS на ZnSe, CdS або Sb₂S₃, а у й деяких випадках застосувати складні халькогеніди типу шпінелей [6]. Проте, деякі з них є токсичними й екологічно небезпечними; крім того, вони не забезпечують поступової („плавної”) зміни величини показника заломлення у заданих межах значень. У цьому плані цікавою є думка щодо використання системи ZnS-Ge для регульованої зміни показника заломлення. Справа у тім, що значення n у системі ZnS-Ge змінюються від ~ 2, 3 для цинк сульфїду до ~ 4 для германію, тобто майже у два рази, що, як то могло здатися, дозволяє плавно змінювати його значення. Проте, їх умовні температури випаровування у вакуумі суттєво розрізняються (970 °C та 1400 °C [7], відповідно), що нібито становить серйозні перешкоди практичному втіленню згаданої ідеї.

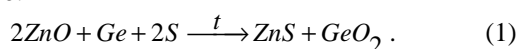
I. Методика експерименту

Синтез композитів системи ZnS-Ge проводили двома способами:

1. Твердофазним спіканням (ТФС) у трубчастій печі попередньо спресованих у таблетки порошоків ZnS та Ge в інертному середовищі очищеного аргону при 900 °C. Цинк сульфід одержували методом СВС (див. спосіб 2).

2. Самопоширюваним високотемпературним синтезом (СВС) з суміші порошоків елементних германію, цинку та сірки високої чистоти [8]. Оскільки у процесі синтезу сірка випаровується, її брали з 10 % надлишком до стехіометрії. Суміш германію, цинку і сірки розтирали та перемішували у млині з порцеляновими кулями. Підготовлену таким чином шихту формували під тиском ~ 10⁸ Па у спеціальних прес-формах у циліндри діаметром до 60 мм і висотою до 200 мм. Суміш підпалювали за допомогою розжареної електричної спіралі. Синтез проводили на зразках, діаметр яких значно перевищує критичний, що забезпечувало стаціонарний режим горіння. Зразки поміщали у циліндричні тиглі з кварцового скла, а потім – у реактор (товстостінний металевий контейнер), який заповнювали стисненим інертним газом. Тиск

інертного газу ($\sim 1.5 \cdot 10^7$ Па) у реакторі перевищував тиск насиченої пари над розтопом шихти, що забезпечувало отримання зразків ZnS, що мали близький до стехіометрії склад. Синтезований продукт являє собою плавлену масу, на поперечному перерізі якої видно три зони, що розрізняються за кольором та зернистістю. Це обумовлено переважно фазовим складом та структурою кристалів. Найбільш тонкою є зовнішня частина зразка, середня частина становить 80 – 90 % від маси булі, а центральна – порядку 10 %. Хімічний склад композиту, одержаного методом СВС, детально проаналізовано авторами [9]. Встановлено, що крім ZnS та Ge, у ньому містяться домішки металевого цинку та GeO_2 . Останній, очевидно, виникає за рахунок взаємодії домішки ZnO, що міститься на поверхні зерен цинку, за схемою:



Вміст германію у композиті становив 5 та 45 % мас. Рентгенівський фазовий аналіз проводили на автоматизованій установці ДРОН - 3 з фільтрованим

CuK_α випромінюванням.

Термічне випаровування у вакуумі та нанесення тонкоплівкових покриттів на підкладки з різних матеріалів та різної конфігурації проводили на установці ВУ-1А в резистивному режимі з молібденових випарників при залишковому тиску 10^{-3} Па. Виміри оптичних (показник заломлення, коефіцієнт розсіювання) та експлуатаційних (механічна міцність, кліматична стійкість) параметрів покриттів проводилися за методиками, детальний опис яких наведено у [10].

II. Результати експерименту та їх обговорення

За своїм складом синтезовані композити є багатофазними і містять в основному гексагональну модифікацію ZnS (2H, вюрцит) з параметрами: $a = 3,821(1) \text{ \AA}$, $c = 6,256(1) \text{ \AA}$ та германій (рис. 1а). Залишок матеріалу з випарника після термічного випаровування композиту у вакуумі в основному

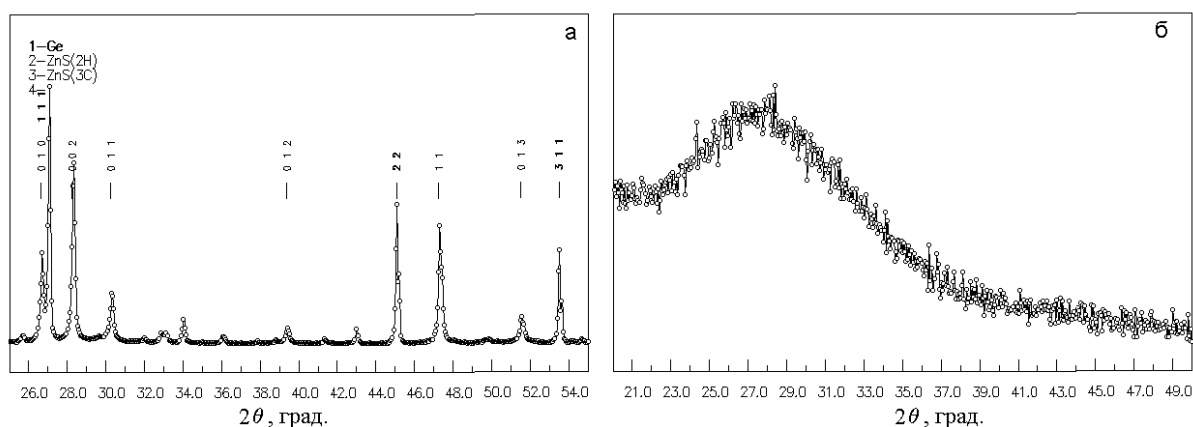


Рис. 1. – Фрагменти дифракційних спектрів композиту на основі системи ZnS - Ge (45 % мас. Ge) (а) та покриття з нього (б).

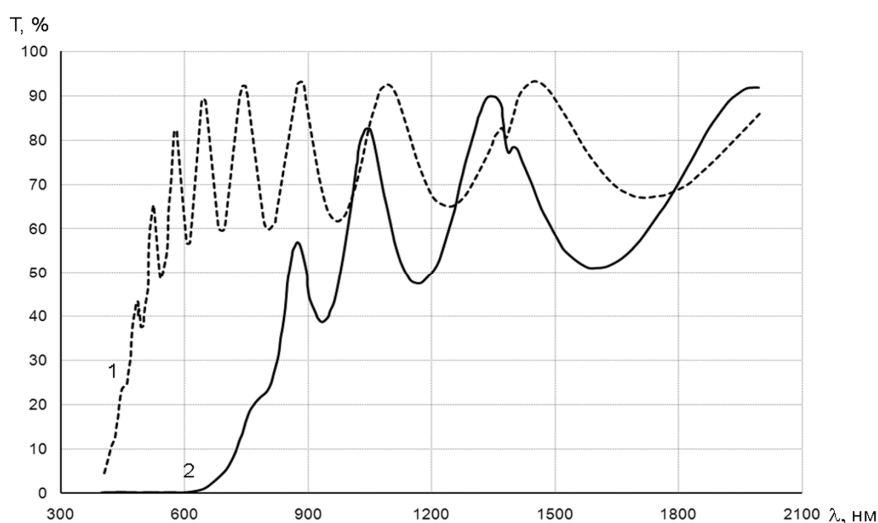


Рис. 2. Спектральні криві відбиття тонкоплівкових покриттів, одержаних випаровуванням композитів ZnS - Ge: 1 – 5; 2 – 45% мас. Фізичні товщини покриттів 933 (1) та 700 (2) нм.

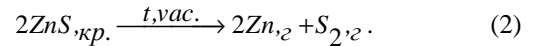
містить кубічну модифікацію ZnS (3С, сфалерит) з параметром ґратки $a = 5,406(1) \text{ \AA}$, а домішковою фазою є ZnS (2Н). Нанесене зі згаданого композита покриття є рентгеноаморфним (рис. 1б). При вмісті Ge у композиті понад 45 % у залишку після випаровування в якості додаткової фази з'являється германій, тобто процес випаровування порушується.

Спектральні криві відбиття (рис. 2) плівок, одержаних з композитів різного складу, досить сильно відрізняються. Спостерігається помітний батохромний зсув спектральної характеристики, а також збільшення амплітуди й зменшення частоти піків на інтерференційній картині при зростанні вмісту Ge у вихідному матеріалі ZnS-Ge. Це свідчить на користь значного зростання показника заломлення: його величина змінюється від 2,35 для зразка з 5 % мас. Ge до 2,99 (3,1 у випадку СВС – зразка) для зразка зі вмістом 45 % мас. Ge (при $\lambda = 1000 \text{ нм}$). Дисперсія показника заломлення також зростає у згаданому напрямі зміни складу (рис. 3).

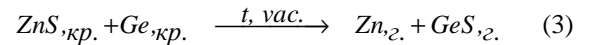
Значення коефіцієнта розсіювання (поглинання) у плівці становлять величини порядку 10^{-3} - $10^{-2}\%$, зростаючи зі збільшенням вмісту Ge у вихідному зразкові і зі зменшенням довжини хвилі. Спостерігається кореляція у зміні показника заломлення й короткохвильової межі області оптичної прозорості (λ_1) при зміні складу: величина λ_1 зростає від 420 до 710 (~ 730 нм для СВС – зразка) зі зростанням вмісту германію у композиті. Тонкоплівкові покриття виявили добру адгезію до підкладки (оптичного скла) й механічну міцність групи 0 (до 10000 обертів при випробуванні на приладі СМ 55). Тому композити ZnS-Ge вже зарекомендували себе як перспективні матеріали для створення інтерференційної оптики різного призначення, що працює у близькому ІЧ діапазоні спектру [11, 12].

Експериментальні результати свідчать про деякі особливості процесу випаровування у вакуумі композита ZnS-Ge. Конгруентний характер (тобто спільне випаровування ZnS і Ge) процесу може мати тільки одне пояснення: цей процес має не фізичну

(PVD), а хімічну (тобто CVD) природу випаровування у вакуумі та конденсації на підкладці. Відомо [1], що сам цинк сульфід випаровується з повним розкладанням:

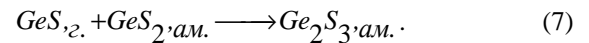
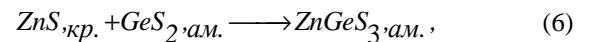
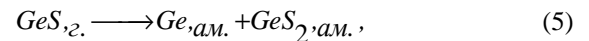
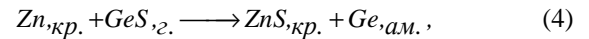


При конденсації відбувається зворотний процес, причому, через більшу легкість сірки покриття дещо збагачується на цинк, який утворює дефекти структури у покритті [13]. При випаровуванні композиту відбувається інший процес, у якому бере участь і германій, а саме:



оскільки GeS є вельми легкою речовиною [14].

Розрахунки свідчать, що останній є термодинамічно вигіднішим, ніж випаровування ZnS, й тому має відбуватися у першу чергу й бути близьким до конгруентного процесу. Оскільки легкість цинку є вищою за таку для GeS, то при конденсації на підкладці має виникати певний його дефіцит. Тому зворотний процес має відбуватися неповною мірою, й у підкладці, крім вихідних компонентів, можуть утворюватися й інші продукти за схемами:



Очевидно, це є поясненням аморфної природи плівок, хоча при випаровуванні ZnS покриття мають переважно кристалічну природу (ZnS – сфалерит) [15]. Підтвердженням зазначеного вище є й той факт, що величина λ_1 займає проміжне значення між таким для $\text{ZnS}_{\text{кр.}}$ (340 нм) та Ge, ам. (1200 нм), які розраховані з даних для оптичної ширини забороненої зони, наведених у [14] та [16], відповідно. Цікавим також є той факт, що значення λ_1

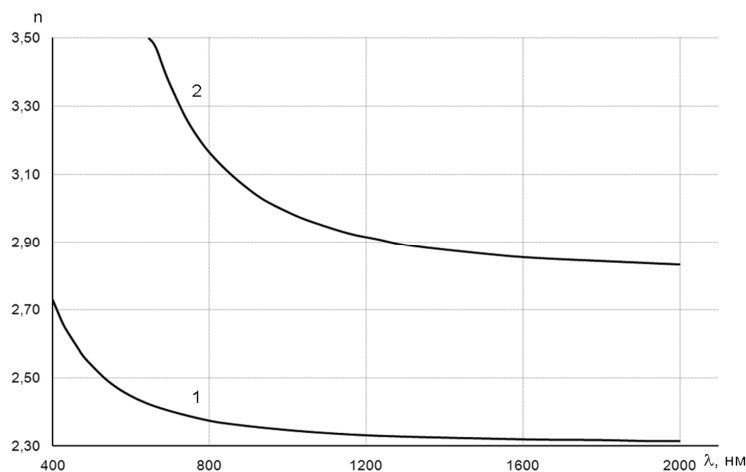


Рис. 3. Спектральні залежності (дисперсія) показника заломлення тонкоплівкових покриттів, одержаних випаровуванням композитів ZnS - Ge: 1 – 5; 2 – 45% мас.

для плівки, одержаної з композиту ZnS-Ge (45 %), є достатньо близьким до аналогічної величини GeS (520 нм для кристалічної речовини [14], 740 нм для розтопу [17] та 800 нм для аморфної плівки [18]).

Висновки

1. Встановлено CVD механізм термічного випаровування композитів ZnS-Ge у вакуумі, що полягає у взаємодії компонентів з утворенням летких речовин (GeS та Zn).

2. Виявлено вплив складу композиту ZnS-Ge на оптичні властивості утворених з нього тонкоплівкових покриттів. Зі зростанням вмісту з 5 до 45 % мас. Ge короткохвильова межа області прозорості зсувається від 420 до 710 (730) нм., а показник заломлення при 1000 нм – від 2,35 до 2,99 (3,1).

3. Завдяки низьким оптичним втратам ($< 10^{-2}\%$) та високим експлуатаційним властивостям покриттів композит ZnS-Ge є перспективним матеріалом для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектру.

- [1] Н.К.Морозова, В.А.Кузнецов Сульфид цинка. *Получение и оптические свойства*. Наука, М. 200 с. (1987).
- [2] Технологические лазеры. Справочник. / Г.А. Абилюсипов, В.Г. Гонтарь, А.А. Колпаков и др. / Под общ. ред. Г.А. Абилюсипова Машиностроение, М. 2, 436 с. (1991).
- [3] *Handbook of Infrared Optical Materials* // P. Klocek (Ed.). Marcel Dekker Inc., New-York. Basel. Hong Kong. 613 p. (1991).
- [4] M. Friz, F. Waibel. Coating materials // *Optical Interference Coatings* / N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds) Springer-Verlag, Berlin, p.105-130 (2003).
- [5] *Справочник технолога-оптика* / М.А. Окатов, Э.А. Антонов, А. Байгожин и др. / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб.и доп. Политехника, СПб. 679 с. (2004).
- [6] В.Ф. Зінченко, Г.І. Кочерба, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна. Особливості структури та оптичних й експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів на основі оксидів, фторидів та халькогенідів металів // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **11** (1), с.204-210 (2010).
- [7] *Справочник технолога-оптика: Справочник*. / И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах, И.И. Духопел и др. Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова. Машиностроение, Ленингр. отделение, Л. 414 с. (1983).
- [8] С.В. Козицкий, В.П. Писарский, Д.Д. Полищук и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // *Неорган. материалы*. **26**. (12) с. 2472–2475 (1980).
- [9] В.П. Антонович, И.В. Стоянова, Л.И. Винарова, Г.И. Кочерба, Е.С. Иванова. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе ZnS–Ge // *Журн. аналит. химии*, **49** (7) с. 764-768 (1994).
- [10] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **2** (3) сс. 351-360 (2001).
- [11] А.Ф. Горбунов, В.П. Карфидов, Г.И. Кочерба, Д.М. Фейгин, Ш.А. Фурман. Материал для оптических покрытий // *А.с. № 1679451 А1 СССР, МПК G 02 B 5/28, заявл. 19.07.1989 г., от 23.09.1991 г., бюл. №35*.
- [12] Г.І. Кочерба, В.Ф. Зінченко, О.В. Мозкова, В.П. Соболев. Материал для інтерференційних покриттів // *Патент №45354 на корисну модель Україна, МПК (2009) G02B 5/28, заявл. № и 2009 04665, від 12.05.2009, від 03.09.2009 р.*
- [13] В.Ф. Зінченко, В.П. Соболев, Г.І. Кочерба, Є.В. Тімухін. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) // *Фіз. хім. тверд. тіла*, **8** (3) сс. 441-450 (2007).
- [14] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. *Сульфиды*. Металлургия, М. 304 с. (1972).
- [15] В.Ф. Зінченко, В.П. Антонович, І.Р. Магунов, Г.І. Кочерба, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн. Плівкоутворюючі матеріали та багатошарові покриття інтерференційної оптики технологічних ІЧ – лазерів // *Наука та інновації*, **5** (6), сс. 5-10 (2009).
- [16] P. Višcor, R. Cattell, R.P. Ferrier, A.D. Yoffe. In situ studies of optical, structural and electrical properties of films evaporated and annealed in UHV. // *Proc. Sixth Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond. „Structure and properties of non-crystalline semiconductors”* (Ed. V.T. Kolomoets). Nauka, L. p. 58 (1976).
- [17] А.А. Великанов, Т.А. Кусницына, О.Н. Мустяца, В.Ф. Зинченко. Транспорт тока в халькогенидных расплавах // *Тр. шестой международной конф. по аморфн. жидк. полупроводникам „Структура и свойства некристаллических полупроводников”*. Наука, Л. сс. 366-370 (1976).
- [18] Р.Р. Романюк, О.Г. Миколайчук. Край фундаментального поглинання вісмутовмісних аморфних плівок моносольфиду германію до і після дії електронного пучка // *Фіз. хім. твердого тіла*, **8** (2) сс. 317-320 (2007).

V. F. Zinchenko¹, G. I. Kocherba², I. R. Magunov¹, O. V. Mozkova³,
V. P. Sobol'³, N. M. Belayavina⁴

Optical Properties of The Thin-Film Coatings Obtained from the ZnS–Ge Composites by CVD

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

²JV "New Materials and Technologies", 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net;

³Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv, Ukraine, borisgor@i.com.ua

⁴Taras Shevchenko Kyiv National University, 64, Volodymyrska Str., 01003, Kyiv, Ukraine, e-mail: belmar@mail.univ.kiev.ua

The process of thermal evaporation in vacuum of the ZnS-Ge composites is studied and its CVD mechanism is established. Obtained thin-film coatings are X-ray amorphous and reveal high optical (transparency) and operational (mechanical durability) properties, which could be varied by means of the composition variation in wide ranges.

Key words: thin-film coatings, optical properties, composite, thermal evaporation.